

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-023679

(43)Date of publication of application : 01.02.1986

(51)Int.Cl.

C09K 11/61  
G21K 4/00

(21)Application number : 59-145385

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.07.1984

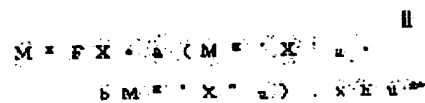
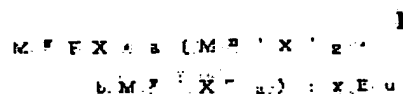
(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) PHOSPHOR AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a phosphor which emits stimulated emission and instantaneous emission with high brightness, by preparing a mixture of raw phosphor materials in such a ratio as to give a phosphor of the formula and firing the mixture in a weakly reducing atmosphere.

CONSTITUTION: Raw phosphor materials are mixed in such a ratio as to give a phosphor having a composition stoichiometrically satisfying formula I. The mixture is fired at 500W1,300° C in a weakly reducing atmosphere to obtain a bivalent europium-activated alkaline earth metal composite halide phosphor of formula II (wherein MII, MII' are each Ba, Sr, Ca; X, X', X'' are each Cl, Br, I;  $X' \neq X''$ ;  $0.01 \leq a \leq 10.0$ ;  $0.1 \leq b \leq 10.0$ ;  $0 < x \leq 0.2$ ). A phosphor obtd. by adding an alkaline earth metal fluorohalide to the phosphor of formula II emits high stimulated emission and instantaneous emission.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑨ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭61-23679

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 09 K 11/61  
 G 21 K 4/00

識別記号 庁内整理番号  
 7215-4H  
 6656-2G

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 螢光体およびその製造法

⑮ 特 願 昭59-145385

⑯ 出 願 昭59(1984)7月13日

⑰ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 高 橋 健 治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 南足柄市中沼210番地

⑳ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

螢光体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 組成式 (I) :

$$M^{\circ} = FX \cdot a (M^{\circ} = X^{\circ} z \cdot$$

$$b M^{\circ} = X^{\circ} z) : x E u^{\circ} \quad (I)$$

(ただし、 $M^{\circ}$  および  $M^{\circ}$  はそれぞれ Ba、Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ 、 $X^{\circ}$  および  $X^{\circ}$  はそれぞれ Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであつて、かつ  $X^{\circ} \neq X^{\circ}$  であり；そして  $a$  は  $0.01 \leq a \leq 10.0$  の範囲の数値であり、 $b$  は  $0.1 \leq b \leq 10.0$  の範囲の数値であり、 $x$  は  $0 < x \leq 0.2$  の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物螢光体。

2. 組成式 (I) における  $b$  が、 $0.3 \leq b \leq$

3. 3 の範囲の数値であることを特徴とする特許

請求の範囲第1項記載の螢光体。

3. 組成式 (I) における  $M^{\circ}$  および  $M^{\circ}$  がいずれも Ba であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

4. 組成式 (I) における  $X$  が Cl および Br のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

5. 組成式 (I) における  $X^{\circ}$  および  $X^{\circ}$  がそれぞれ Cl および Br のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

6. 組成式 (I) における  $x$  が、 $1.0^{-1} \leq x \leq 1.0^{-2}$  の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

7. 化学量論的に組成式 (II) :

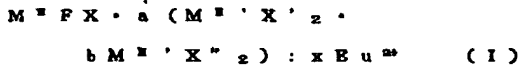
$$M^{\circ} = FX \cdot a (M^{\circ} = X^{\circ} z \cdot$$

$$b M^{\circ} = X^{\circ} z) : x E u^{\circ} \quad (II)$$

(ただし、 $M^{\circ}$  および  $M^{\circ}$  はそれぞれ Ba、Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ 、 $X^{\circ}$  および  $X^{\circ}$  はそれぞれ Cl、Br および I からなる群

より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \approx X'$ であり；そして $a$ は $0.01 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $b$ は $0.1 \leq b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を還元性雰囲気中で $500$ 乃至 $1300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で焼成することを特徴とする組成式(I)：



(ただし、 $M^{\text{II}}$ 、 $M^{\text{II}'}$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $X''$ 、 $a$ 、 $b$ および $x$ の定義は前述と同じである)

で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の製造法。

8. 組成式(I)における $b$ が、 $0.3 \leq b \leq 3.3$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

9. 組成式(I)における $M^{\text{II}}$ および $M^{\text{II}'}$ がいずれもBaであることを特徴とする特許請求の

範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

10. 組成式(I)における $X$ がClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

11. 組成式(I)における $X'$ および $X''$ がそれぞれClおよびBrのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

12. 組成式(I)における $x$ が、 $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

13. 蛍光体原料混合物の焼成を $700$ 乃至 $1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の蛍光体の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の分野]

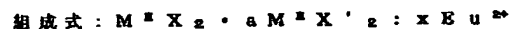
本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されたアルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体およびその製造法に関する

ものである。

#### [発明の技術的背景]

二価のユーロピウムで賦活したアルカリ土類金属ハロゲン化合物系蛍光体の一種として、従来より二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体( $M^{\text{II}}FX : Eu^{2+}$ 、ただし $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $X$ は弗素以外のハロゲンである)がよく知られている。この蛍光体は、X線などの放射線で励起すると近紫外発光(瞬時発光)を示し、また、X線などの放射線を照射したのち可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると近紫外発光(遅延発光)を示すものである。

また、上記の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化合物蛍光体とは別の蛍光体として、本出願人は、下記組成式で表わされる新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体について既に出願している(特願昭58-193161号)。



(ただし、 $M^{\text{II}}$ はBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ および $X'$ はCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \approx X'$ であり；そして $a$ は $0.1 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

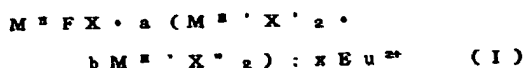
この二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体は、上記出願明細書に記載されているようにそのX線回折パターンから、前記 $M^{\text{II}}FX : Eu^{2+}$ 蛍光体とは結晶構造を異にする別種の蛍光体であることが判明しており、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると $405\text{ nm}$ 付近に発光極大を有する近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示すものである。また、この蛍光体にX線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち $450 \sim 1000\text{ nm}$ の波長領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に発光(遅延発光)を示す。従って、医療診断および非破壊検

査等を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン、および同じく医療診断および非破壊検査等を目的とする輝度性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として有用なものである。

#### 【発明の要旨】

本発明の蛍光体は、上記の新規な蛍光体にさらにアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物を添加したものである。

すなわち本発明は、組成式(I)：

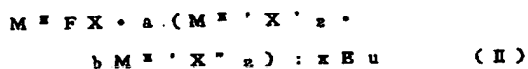


(ただし、 $M^{\text{I}}$  および  $M^{\text{II}}$  はそれぞれ Ba、Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ 、 $X'$  および  $X''$  はそれぞれ Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ  $X' = X''$  であり；そして  $a$  は  $0.01 \leq a \leq 10$ 、 $0$  の範囲の数値であり、 $b$  は  $0.1 \leq b \leq 10$ 、 $0$  の範囲の数値であり、 $x$  は  $0 < x$

$\leq 0.2$  の範囲の数値である)

で表わされる二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化物蛍光体を提供するものである。

また、本発明は、化学量論的に組成式(II)：



(ただし、 $M^{\text{I}}$ 、 $M^{\text{II}}$ 、 $X$ 、 $X'$ 、 $X''$ 、 $a$ 、 $b$  および  $x$  の定義は前述と同じである)

に対応する相対比となるように蛍光体原料混合物を調製したのち、この混合物を真還元性雰囲気中で  $500$  乃至  $1300^\circ\text{C}$  の範囲の温度で焼成することを特徴とする二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化物蛍光体の製造法をも提供するものである。

本発明者は、上記新規な二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化物蛍光体にアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物を添加して得られる蛍光体が、高輝度の輝度蛍光並びに瞬時発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

る。

#### 【発明の構成】

本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、次に記載するような製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

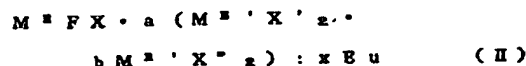
- 1) BaFCI<sub>2</sub>、BaFBr、BaFI、SrFCI<sub>2</sub>、SrFBr、SrFI、CaFCI<sub>2</sub>、CaFBr および CaFI からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物、
- 2) BaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、BaI<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub> および CaI<sub>2</sub> からなる群より選ばれる少なくとも二種のアルカリ土類金属ハロゲン化物、
- 3) ハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロピウムの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

を用意する。

ここで、上記1)の蛍光体原料( $M^{\text{I}}FX$ )としては、アルカリ土類金属弗化物( $M^{\text{I}}F_2$ )とそれ以外のアルカリ土類金属ハロゲン化物( $M^{\text{I}}X_2$ )とから、公知の湿式法あるいは乾式法により製造されたものを用いることができる。あるいは、 $M^{\text{I}}F_2$  および  $M^{\text{I}}X_2$  を蛍光体原料として直接に用いてもよい。

上記2)の蛍光体原料としては、少なくともハロゲンが異なる二種もしくはそれ以上のアルカリ土類金属ハロゲン化物が用いられる。場合によっては、さらにハロゲン化アンモニウム( $NH_4X''$ ；ただし、 $X''$  は Cl、Br または I である)などをフラックスとして使用してもよい。

蛍光体の製造に際しては、上記1)のアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物、2)のアルカリ土類金属ハロゲン化物および3)のユーロピウム化合物を用いて、化学量論的に、組成式(II)：



(ただし、 $M^{\equiv}$ および $M^{\equiv'}$ はそれぞれBa、SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； $X$ 、 $X'$ および $X''$ はそれぞれCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X' \neq X''$ であり；そして $a$ は $0.01 \leq a \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $b$ は $0.1 \leq b \leq 10.0$ の範囲の数値であり、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合して、蛍光体原料の混合物を調製する。

本発明の蛍光体の製造法において、組成式(II)における $M^{\equiv}$ と $M^{\equiv'}$ は同一でもまたは異なってもよい。 $X$ と $X'$ および $X''$ は同一でもまたは異なってもよいが、 $X'$ と $X''$ は異ならなければならない。輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、組成式(II)における $M^{\equiv}$ と $M^{\equiv'}$ はいずれもBaであるのが好ましく、 $X$ はClおよびBrであるのが好ましく、そして $X'$ および $X''$ はそれぞれClおよびBrの

いずれかであるのが好ましい。また、輝度発光輝度並びに瞬時発光輝度の点から、 $M^{\equiv'}$ 、 $X'$ と $M^{\equiv'}$ 、 $X''$ との割合を表わす $b$ 値は $0.3 \leq b \leq 3.3$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは $0.5 \leq b \leq 2.0$ の範囲であり、そしてユーロピウムの賦活量を表わす $x$ 値は $10^{-4} \leq x \leq 10^{-2}$ の範囲にあるのが好ましい。

蛍光体原料混合物の調製は、

i) 上記1)、2)および3)の蛍光体原料を単に混合することによって行なってもよく、あるいは、

ii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を混合し、この混合物を $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で数時間加熱したのち、得られた熱処理物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよいし、あるいは、

iii) まず、上記1)および2)の蛍光体原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を加圧下(好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ )で減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥などにより乾燥し、しかるのち得

られた乾燥物に上記3)の蛍光体原料を混合することによって行なってもよい。

なお、上記ii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を混合し、得られた混合物に上記熱処理を施す方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を混合し、この混合物に上記熱処理を施し、得られた熱処理物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。また、上記iii)の方法の変法として、上記1)、2)および3)の蛍光体原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を乾燥する方法、あるいは上記1)および3)の蛍光体原料を懸濁液の状態に混合し、この懸濁液を乾燥したのち得られた乾燥物に上記2)の蛍光体原料を混合する方法を利用してもよい。

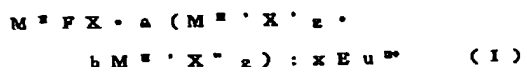
上記i)、ii)、およびiii)のいずれの方法においても、混合には、各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミルなどの通常の混合機が用いられる。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混

合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は $500 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当であり、好ましくは $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～8時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの還元性の雰囲気を利用する。一般に上記3)の蛍光体原料として、ユーロピウムの価数が三価のユーロピウム化合物が用いられるが、その場合に焼成過程において、上記還元性の雰囲気によって三価のユーロピウムは二価のユーロピウムに還元される。

上記焼成によって粉末状の本発明の蛍光体を得られる。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

以上に説明した製造法によって製造される二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体は、組成式(Ⅰ)：



(ただし、M = および M' はそれぞれ Ba, Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；X, X' および X'' はそれぞれ Cl, Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ X' = X'' であり；そして a は 0.01 ≤ a ≤ 10.0 の範囲の数値であり、b は 0.1 ≤ b ≤ 10.0 の範囲の数値であり、x は 0 < x ≤ 0.2 の範囲の数値である)

で表わされるものである。

本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体は、X線、紫外線、電子線などの放射線で励起すると近紫外乃至青色領域(発光のピーク波長：400nm付近)に瞬時発光を示す。

発光を示す。また、その発光スペクトルの最大ピークの位置は蛍光体を構成するハロゲンX, X' およびX''の種類に依存してシフトする。

以上、三種類の蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその発光スペクトルおよび励起スペクトルは、上記三種類の蛍光体の発光スペクトルおよび励起スペクトルとほぼ同様であることが確認されている。また、本発明の蛍光体のX線および電子線励起の場合の瞬時発光スペクトルは、第1図に示される紫外線励起の場合の瞬時発光スペクトルと同様であることも確認されている。

本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体はまた、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち450～1000nmの可視乃至赤外領域の電磁波で励起すると、近紫外乃至青色領域に瞬時発光を示す。

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の瞬時発光スペクトルおよびその励起スペクトルを例示するものである。第1図において、曲線1, 2, 3, 4, 5および6はそれぞれ、

- 1 : BaFBr · 0.5(BaCl<sub>2</sub> · BaBr<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の発光スペクトル、
- 2 : BaFBr · 0.5(BaBr<sub>2</sub> · BaI<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の発光スペクトル、
- 3 : BaFCI<sub>2</sub> · 0.5(BaCl<sub>2</sub> · BaI<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の発光スペクトル、
- 4 : BaFBr · 0.5(BaCl<sub>2</sub> · BaBr<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の励起スペクトル、
- 5 : BaFBr · 0.5(BaBr<sub>2</sub> · BaI<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の励起スペクトル、
- 6 : BaFCI<sub>2</sub> · 0.5(BaCl<sub>2</sub> · BaI<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の励起スペクトル、

である。

第1図から明らかなように、本発明の蛍光体は紫外線励起下において近紫外乃至青色領域に瞬時

第2図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の舞戻励起スペクトルを例示するものであり、

- 第2図-(1) :  
BaFBr · 0.5(BaCl<sub>2</sub> · BaBr<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の舞戻励起スペクトル、
  - 第2図-(2) :  
BaFBr · 0.5(BaBr<sub>2</sub> · BaI<sub>2</sub>) : 0.001Eu<sup>2+</sup> 蛍光体の舞戻励起スペクトル、
- である。

第2図から明らかなように、本発明の蛍光体は放射線照射後450～1000nmの波長領域の電磁波で励起すると舞戻発光を示し、その励起波長領域は広範囲に及んでいる。

なお、上記蛍光体の舞戻発光スペクトルは、瞬時発光スペクトル(第1図の曲線1および2)に一致する。

以上、三種類の蛍光体の場合を例にとって、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の舞戻励起スペクトルおよ

びその輝度発光スペクトルを説明したが、本発明のその他の蛍光体についてもその輝度発光スペクトルおよびその輝度発光スペクトルは上述と同様の傾向を示すことが確認されている。

第3図は、本発明の蛍光体の一例である  $\text{BaFBr} \cdot a(\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2) : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体における  $a$  値と輝度発光強度 [80 KVP の X 線を照射した後、励起光で励起した時の輝度発光強度] との関係を示すグラフである。第3図において、曲線1は励起光として He-Ne レーザー光 (632.8 nm) を用いた場合のグラフであり、曲線2は励起光として発光ダイオード (780 nm) を用いた場合のグラフである。なお、第3図において、左縦軸上の点は  $\text{BaFBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の輝度発光強度を示し、また右縦軸上の点は  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体の輝度発光強度を示す。

第3図から明らかなように、本発明の  $\text{BaFBr} \cdot a(\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2) : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体は、少なくとも従来公知の  $\text{BaF}$

$\text{Br} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示し、また、 $a$  値が特定の範囲にある場合には前記新規な  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.001 \text{Eu}^{2+}$  蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示す。

また、本発明の蛍光体における  $a$  値と輝度発光強度との関係は励起光の波長に依存して異なり、短波長励起では  $\text{BaFBr}$  の含有量が比較的多い ( $a$  値が小さい) 場合に発光強度が大きくなり、反対に長波長励起では ( $\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2$ ) の含有量が相対的に多い ( $a$  値が大きい) 場合に発光強度が大きくなる。従って、 $a$  値が  $0.01 \leq a \leq 10.0$  の範囲にある本発明の蛍光体のうちでも、 $a$  値が  $0.2 \leq a \leq 10.0$  の範囲にある蛍光体は 700 nm 以下の短波長励起で高輝度の輝度発光を示し、 $a$  値が  $0.04 \leq a \leq 1.0$  の範囲にある蛍光体は 700 nm 以上の長波長励起で高輝度の輝度発光を示す。

なお、第3図においては、 $\text{BaCl}_2$  と  $\text{BaBr}_2$  との割合が 1 : 1 ( $b = 1$ ) の場合が示されているが、 $b$  値を  $0.1 \leq b \leq 10.0$  の範囲

で変化させても同様の関係が得られる。また、 $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 、 $X$ 、 $X'$  および  $X''$  が上記以外の本発明の蛍光体についても、 $a$  値と輝度発光強度との関係は第3図と同じような傾向にあることが確認されている。

以上に説明した発光特性から、本発明の蛍光体は、特に医療診断を目的とする X 線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて使用される輝度性蛍光体利用の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として、あるいは同じく医療診断および非破壊検査等を目的とする放射線写真法に用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例 1】

弗化臭化バリウム ( $\text{BaFBr}$ ) 238.3 g、塩化バリウム ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 104.1 g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2$

$\text{O}$ ) 148.8 g および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783 g を蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 800 ml に添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を 60℃ で 3 時間減圧乾燥した後、さらに 150℃ で 3 時間の真空乾燥を行なった。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて 900℃ の温度で 2 時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。このようにして、粉末状の二価ユーロピウム賦活バリウム複合ハロゲン化物蛍光体 [ $\text{BaFBr} \cdot 0.5(\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2) : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ] を得た。

#### 【実施例 2】

実施例 1 において、塩化バリウムの代りに沃化バリウム ( $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 195.6 g を用いること以外は実施例 1 の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロピウム賦活バリウム複合ハロゲン化物蛍光体 [ $\text{BaFBr}$



・0.5(BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>]を得た。

#### [実施例3]

実施例1において、弗化臭化バリウムおよび臭化バリウムの代りに弗化塩化バリウム(BaFCl)191.8gおよび沃化バリウム(BaI<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O)195.6gを用いること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価ユーロビウム賦活バリウム複合ハロゲン化合物蛍光体[BaFCl・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>]を得た。

次に、得られた各々の蛍光体を紫外線で励起した時の発光スペクトルおよびその励起スペクトルを測定した。その結果を第1図に示す。

上述のように第1図において曲線1~6はそれぞれ、

- 1: BaFBr・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例1)の発光スペクトル、  
2: BaFBr・0.5(BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>)

:0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例2)の発光スペクトル、

3: BaFCl・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例3)の発光スペクトル、

4: BaFBr・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例1)の励起スペクトル、

5: BaFBr・0.5(BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例2)の励起スペクトル、

6: BaFCl・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例3)の励起スペクトル、

を示す。

また、実施例1および2で得られた各蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後450~1000nmの波長領域の光で励起した時の、輝度発光のピーク波長(約392nm、402nm)における輝度励起スペクトルを測定した。その結

果を第2図-(1)、(2)に示す。

- (1): BaFBr・0.5(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例1)の輝度励起スペクトル  
(2): BaFBr・0.5(BaBr<sub>2</sub>・BaI<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体(実施例2)の輝度励起スペクトル

さらに得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後発光ダイオード(波長: 780nm)で励起した時の輝度発光の強度を測定した。その結果を第1表に示す。なお、第1表において、輝度発光強度は前記特開昭58-193161号明細書に記載されているBaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>:0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体の同一条件下において測定した輝度発光強度を100とする相対値で示してある。

以下余白

第1表

相対輝度発光強度	
実施例1	140
実施例2	100
実施例3	30

#### [実施例4]

実施例1において、塩化バリウムおよび臭化バリウムの量を弗化臭化バリウム1モルに対して0~10.0モルの範囲で変化させること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、塩化臭化バリウムの含有量の異なる各種の二価ユーロビウム賦活バリウム複合ハロゲン化合物蛍光体[BaFBr・a(BaCl<sub>2</sub>・BaBr<sub>2</sub>):0.001Eu<sup>3+</sup>]を得た。

次に、実施例4で得られた蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザ光(波長: 633nm)および発光ダイオード

(波長: 780 nm) でそれぞれで励起した時の  
輝度発光強度を測定した。その結果を第3図に示  
す。

第3図は、 $\text{BaFBr} \cdot a (\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2)$  : 0.001Eu<sup>3+</sup>における $a$ 値と輝度発光強度との関係を示すグラフである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の瞬時発光スペクトル(曲線1、2、3)、およびその励起スペクトル(曲線4、5、6)を例示する図である。

第2図-(1)および(2)は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の輝度励起スペクトルを例示する図である。

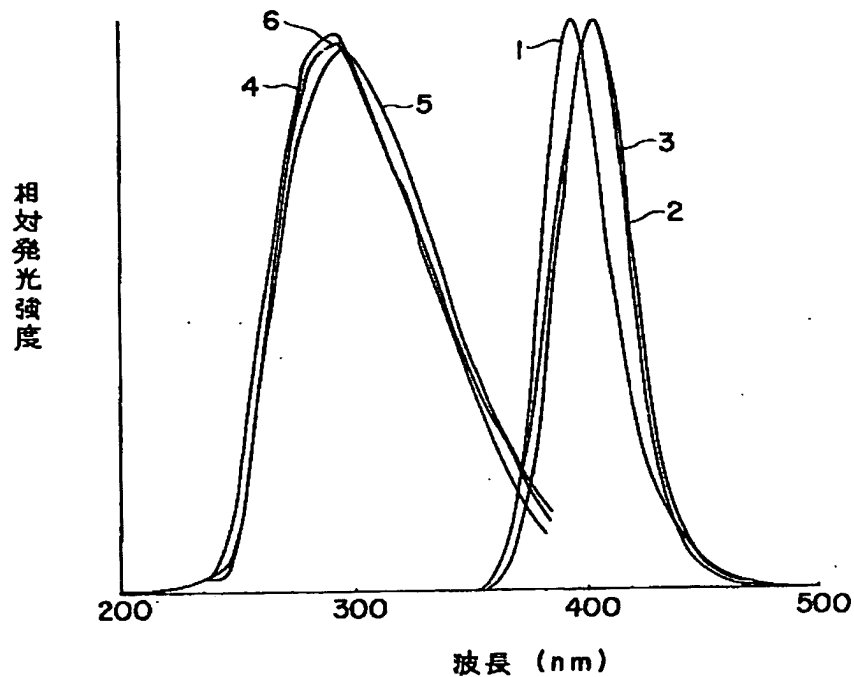
第3図は、本発明の二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属複合ハロゲン化合物蛍光体の具体例である $\text{BaFBr} \cdot a (\text{BaCl}_2 \cdot \text{BaBr}_2)$  : 0.001Eu<sup>3+</sup>蛍光体における $a$ 値と輝度発光強度

との関係を示すグラフである。

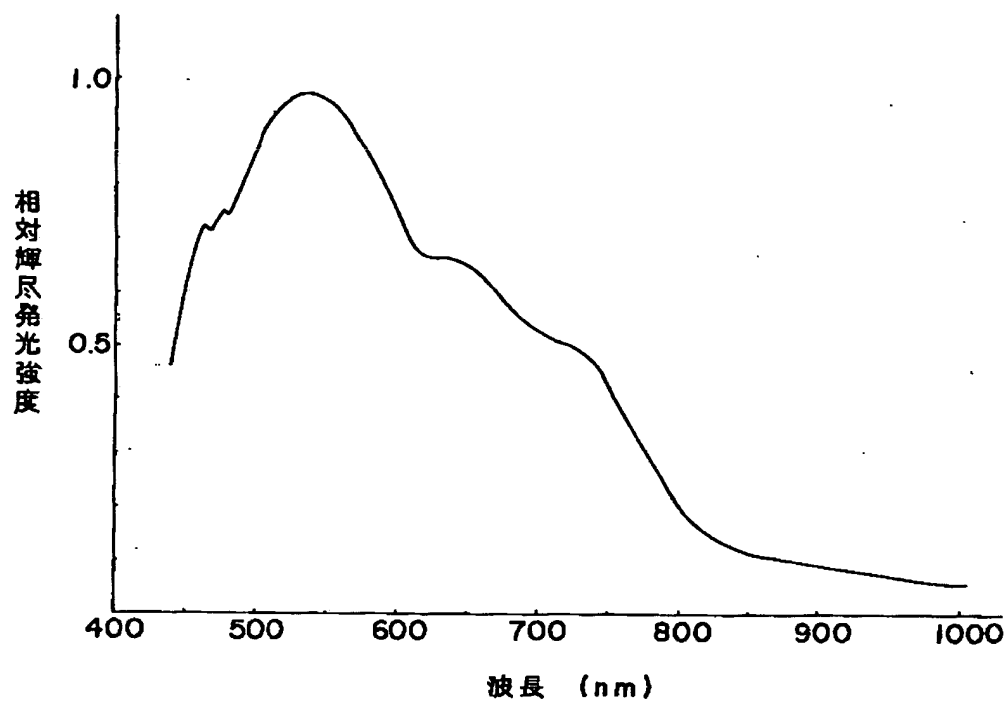
特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳川泰男

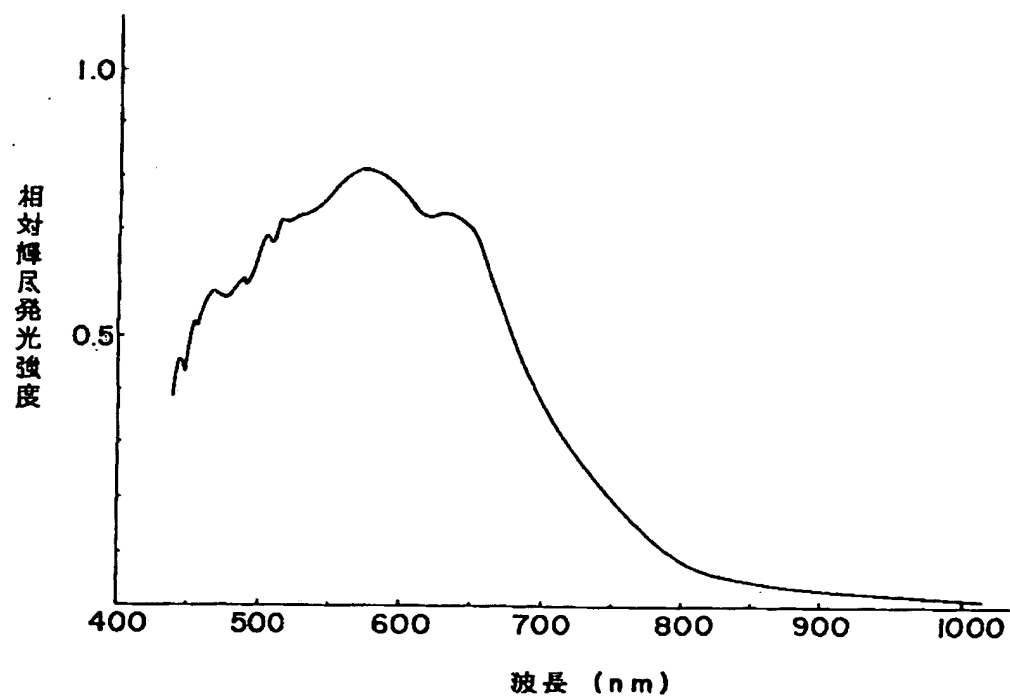
第1図



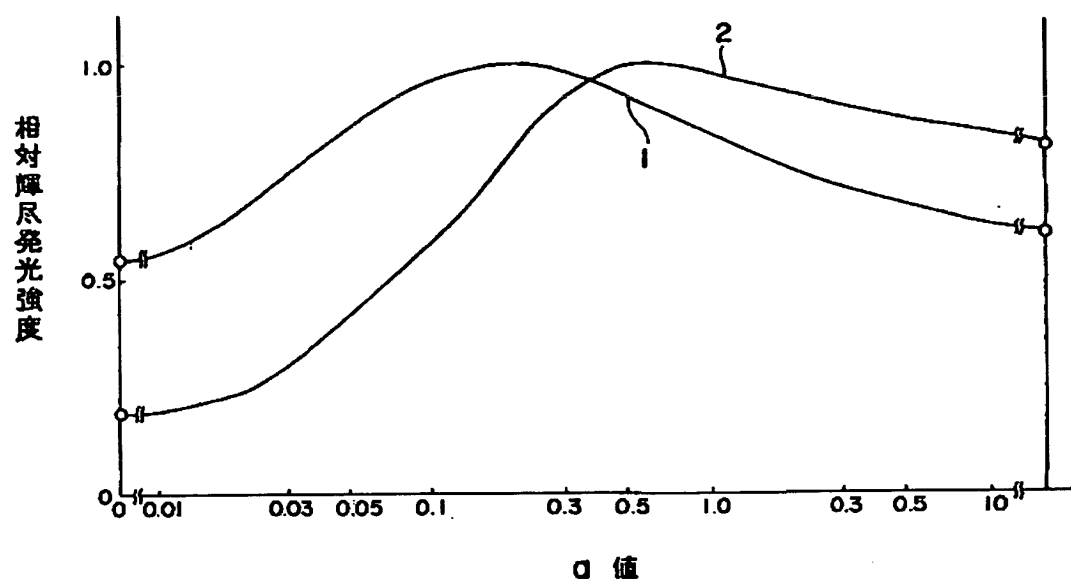
第 2 圖 (1)



第 2 圖 (2)



第 3 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**